

Weitere Verwendungsmöglichkeiten von **3**, z. B. in Cycloadditionen, werden untersucht. Vorläufige Studien zeigen, daß **3** mit Cyclopentadien reagiert. Das erwartete Produkt kann jedoch wegen der thermischen Instabilität von Alkyliodoniumsalzen nicht isoliert werden.

Experimentelles

3: Eine Suspension von 0.60 g (1.58 mmol) **2**[10] in 30 mL Dichlormethan wurde unter Stickstoff bei -40°C tropfenweise mit einer Lösung von 0.46 mL (1.58 mmol) **1**[15] in 10 mL Dichlormethan versetzt. Anschließend ließ man das heterogene Gemisch auf Raumtemperatur kommen und erhielt eine klare, gelbliche Lösung. Nach Zugabe von Hexan unter heftigem Rühren setzte sich ein gelbliches Öl ab, das zweimal mit Hexan gewaschen wurde, um Tri-*n*-butylzinn-cyanid zu entfernen. Zur Kristallisation wurde das Öl, gelöst in wenig Dichlormethan, in heftig gerührtes Hexan gegossen. Das Lösungsmittel wurde dekantert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Man erhielt 0.45 g (75%) farbloses, mikrokristallines **3**. $\text{Fp} = 32^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.22$ (dd, $J_{\text{H-1},\text{H-2}} = 5.2$, $J_{\text{H-1},\text{H-3}} = 15.0$ Hz, 1H; H-1), 6.95 (dd, $J_{\text{H-2},\text{H-1}} = 5.2$, $J_{\text{H-2},\text{H-3}} = 6.8$ Hz, 1H; H-2, *trans* zu I), 7.20 (dd, $J_{\text{H-3},\text{H-2}} = 6.8$, $J_{\text{H-3},\text{H-1}} = 15$ Hz, 1H; H-3, *cis* zu I), 7.57 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H; H_{meta}), 7.75 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H; H_{para}), 7.99 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; H_{ortho}); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 109.5$ (s; =CH), 110.1 (s; C_{atom}), 120.5 (q, $J_{\text{C},\text{F}} = 320$ Hz; CF_3), 132.5, 133.2, 136.6 (3s; CH_{atom}), 133.4 (s; =CH₂); IR [16]: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3087, 3072, 3004, 2946, 1588, 1568, 1474, 1446, 1379, 1253, 1223, 1165, 1156, 1025, 992, 733; MS(FAB): m/z 231 (M^{\oplus}); Hochauflösungs-MS: berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_1\text{IO}_2\text{S}^{\oplus}$: 230.96706, gefunden: 230.96655.

[17]: Eine Lösung von 0.84 g (2.21 mmol) **3** in Benzoniitril wurde mit 10 Mol-% (0.06 g) Silbertriflat versetzt. Nach 3 d Rühren wurde 0.06 g 15% farbloses **4** abdestilliert. $\text{Kp} = 80^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): $\delta = 5.14$ (dd, $J_{\text{H-2},\text{H-3}} = 3.7$, $J_{\text{H-2},\text{H-1}} = 5.5$ Hz; H-2, *trans* zu OTf), 5.36 (dd, $J_{\text{H-3},\text{H-2}} = 3.7$, $J_{\text{H-3},\text{H-1}} = 13.0$ Hz, 1H; H-3, *cis* zu OTf), 6.84 (dd, $J_{\text{H-1},\text{H-2}} = 5.5$, $J_{\text{H-1},\text{H-3}} = 13.1$ Hz, 1H; H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): $\delta = 106.4$ (s; =CH₂), 119.4 (q, $J_{\text{C},\text{F}} = 319$ Hz; CF_3), 143.5 (s; =CH); IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3111, 2994, 1646, 1428, 1309, 1250, 1215, 1145, 1086, 963, 798; MS(EI): m/z 176 (M^{\oplus}); Hochauflösungs-MS: berechnet für $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{S}^{\oplus}$: 175.97550, gefunden: 175.97532.

5: Eine Lösung von 0.019 mmol ($M = \text{Ir}$: 15 mg, $M = \text{Rh}$: 13 mg) [$\text{M}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$][18] und 8.7 mg (0.023 mmol) **3** in 20 mL Benzol wurde bei Raumtemperatur unter Stickstoff und unter Lichtausschluß 30 min ($M = \text{Ir}$) oder 5 h ($M = \text{Rh}$) gerührt. Durch Fällung mit Pentan erhielt man **5** mit leichten Verunreinigungen durch zersetzes **3**. Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan (oder Ether/Hexan) lieferte 84% **5a** in Form fast farbloser Kristalle bzw. 75% **5b** in Form gelber Kristalle. **5a:** $\text{Fp} = 178-210^{\circ}\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.43$ (dm, $J_{\text{H-3},\text{H-1}} = 16.4$ Hz, 1H; H-3, *cis* zu Ir), 5.41 (dm, $J_{\text{H-2},\text{H-1}} = 8.2$ Hz, 1H; H-2, *trans* zu Ir), 6.67 (dd, $J_{\text{H-1},\text{H-2}} = 8.3$, $J_{\text{H-1},\text{H-3}} = 16.5$ Hz, 1H; H-1); $^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -8.3$; IR [16]: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061, 2063, 1579, 1484, 1436, 1315, 1265, 1230, 1202, 1093, 1004, 744, 693; MS(FAB): m/z 807 (M^{\oplus} -OTf); Hochauflösungs-MS: berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{ClIrOP}_2^{\oplus}$: 807.13280, gefunden: 807.13285. **5b:** $\text{Fp} = 55-120^{\circ}\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.40$ (dm, $J_{\text{H-3},\text{H-1}} = 16.4$ Hz, 1H; H-3, *cis* zu Rh), 4.97 (m, 1H; H-2, *trans* zu Rh), 6.67 (m, 1H; H-1), 7.39-7.82 (m, 30H; H_{atom}); $^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 15.1$ (d, $J_{\text{P},\text{Rh}} = 88.5$ Hz); IR [16]: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3069, 2088, 1574, 1482, 1436, 1324, 1259, 1233, 1204, 1171, 1029, 1016, 746, 692, 685; MS(FAB): m/z 627 [$\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2^{\oplus}$]; Hochauflösungs-MS: berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{Rh}^{\oplus}$: 627.08778, gefunden: 627.08708.

Eingegangen am 29. April 1991 [Z 4597]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] Übersicht: T. Ohnuma, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* 41 (1983) 768; *Chem. Abstr.* 99 (1983) 157378 w. Neuere Veröffentlichungen: N. P. Lebedeva, I. V. Kalaus, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 1989, 856; *Chem. Abstr.* 112 (1990) 178801f; V. D. Shedlyakov, V. I. Zhun, M. I. Shumilin, V. N. Bochkarev, T. F. Slyusarenko, *Zh. Obshch. Khim.* 58 (1988) 1583; *Chem. Abstr.* 110 (1989) 212906q; K. Tamao, K. Maeda, T. Yamaguchi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4984.

[2] a) B. A. Trofimov, S. E. Korostova, S. G. Shevchenko, E. A. Polubentsev, A. I. Mikhaleva, *Zh. Org. Khim.* 26 (1990) 1110; *J. Org. Chem. USSR Engl. Transl.* 26 (1990) 956; b) B. V. Trzhtsinskaya, N. D. Abramova, E. V. Rudakova, A. V. Afonin, V. V. Keiko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1988, 1882; *Chem. Abstr.* 110 (1989) 231516d.

[3] Siehe beispielsweise a) F. L. Wang, W. Ueda, Y. Morikawa, T. Ikawa, *Chem. Lett.* 1989, 281; b) K. Karabelas, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 4909; c) A. Arcadi, E. Bernocchi, A. Burini, S. Cacchi, F. Marinelli, B. Pietroni, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 3465, zit. Lit.

[4] P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Synthesis* 1982, 85.

[5] a) P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. R. Subramanian: *Vinyl Cations*, Academic Press, New York 1979; b) P. Vogel: *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1985.

[6] J. M. Brown, N. A. Cooley, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1031, zit. Lit.

[7] Neuere Veröffentlichungen: a) P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5732; b) J. Martinez, J. B. Gill, H. Adams, N. A. Bailey, J. M. Saez, G. J. Sunley, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* 394 (1990) 583.

[8] Siehe beispielsweise a) P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4581; b) T. W. Bell, D. M. Haddleton, A. McCanley, M. G. Partridge, R. N. Perutz, H. Willner, *ibid.* 112 (1990) 9212.

[9] Über die Bildung von Bis[ethenyl]phenyliodonium]hexachlorostannat aus Trichlor(vinyl)zinn und Iodosobenzodichlorid in 5% Ausbeute wurde früher berichtet: A. N. Nesmeyanov, T. P. Tolstaya, A. V. Petrakov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 197 (1971) 337; *Dokl. Chem. Engl. Transl.* 197 (1971) 343. Durch Anionenaustausch wurden etliche andere Gegenionen eingeführt.

[10] Verbindung **2**, ein mildes Iodonium-Transferreagens, wurde kürzlich entwickelt: V. V. Zhdankin, C. M. Crittall, P. J. Stang, N. S. Zefirov, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 4828. Mit **2** lassen sich außer **3** auch etliche andere Alkinyl(phenyl)-iodonium-triflate herstellen[11].

[11] a) P. J. Stang, V. V. Zhdankin, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6437; *ibid.* 113 (1991) 4571; b) P. J. Stang, J. Ullmann, *Synthesis* 1991, im Druck.

[12] a) J. P. Collman, C. T. Sears, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 27; b) J. M. Jenkins, B. L. Show, *J. Chem. Soc.* 1965, 6789.

[13] F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal Carbon Bond*, Wiley, London 1985.

[14] a) Z. Rappoport, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 104 (1985) 309; b) Z. Rappoport, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 7; c) P. J. Stang, A. K. Datta, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1358.

[15] D. Seyferth, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 515.

[16] Zwischen NaCl-Platten dispergiertes Pulver.

[17] Das Vinylonaflat ist durch Reaktion von Nonafluorbutansulfonsäure mit Acetylen zugänglich: E. Ecke, L. R. Subramanian, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1967. Eine Ausbeute wurde nicht angegeben.

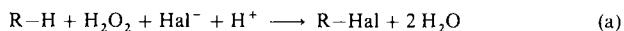
[18] a) D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* 11 (1968) 99; b) K. Vrieze, J. P. Collman, C. T. Sears, M. Kubota, *ibid.* 11 (1968) 101.

Eine Metall-Ionen- und Cofaktor-unabhängige enzymatische Redoxreaktion: die Halogenierung durch bakterielle Nicht-Häm-Haloperoxididasen**

Von Theodor Haag, Franz Lingens und Karl-Heinz van Pée*

In memoriam Richard Kuhn

Haloperoxididasen sind Oxidoreductasen, die mit Peroxiden (z. B. H_2O_2) und Halogenid-Ionen (Chlorid oder Bromid) die Halogenierung organischer Substrate katalysieren [Gl. (a)]. Die Halogenierung verläuft in zwei Schritten. Im



Hal = Br, Cl

ersten, enzymkatalysierten Schritt werden die Halogenid-Ionen durch H_2O_2 oder andere Peroxide oxidiert. Die dabei gebildete Hal^+ -Spezies greift im zweiten Schritt in einer nicht notwendigerweise enzymkatalysierten Reaktion elektrophil am organischen Substrat an. Bei allen bisher untersuchten Haloperoxididasen verläuft der Elektronentransfer vom Halogenid-Ion zum Peroxid über eine prosthetische Häm-Gruppe^[1] oder den Cofaktor Vanadium^[2]. Die bakteriellen Nicht-Häm-Haloperoxididasen enthalten dagegen weder einen Cofaktor noch eine prosthetische Gruppe^[3, 4]. Dadurch unterscheiden sie sich sowohl von den übrigen Haloperoxididasen als auch von allen anderen Oxidoreduktasen, da Redox-Enzyme normalerweise einen Cofaktor oder eine prosthetische Gruppe zur Elektronenübertragung benötigen. Als Beispiele dieser bakteriellen Nicht-Häm-Haloper-

[*] Priv.-Doz. Dr. K.-H. van Pée, Dipl.-Chem. T. Haag, Prof. Dr. F. Lingens
Institut für Mikrobiologie der Universität Hohenheim
Garbenstraße 30, W-7000 Stuttgart 70

[**] Diese Arbeit wurde von dem Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderkennzeichen 0319416A) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Heisenberg-Stipendium für K.-H. van Pée) gefördert.

oxidases wurden zwei Enzyme aus Antibiotica-produzierenden Bakterienstämmen untersucht: die Chlorperoxidase aus dem Pyrrolnitrin-Produzenten *Pseudomonas pyrrocinia*^[3] und die Bromperoxidase aus dem 7-Chlortetracyclin-Produzenten *Streptomyces aureofaciens*^[4]. Da sie weder einen Co-faktor noch eine prosthetische Gruppe enthalten, muß die Elektronenübertragung vom Halogenid-Ion zum H_2O_2 an einer Aminosäure stattfinden.

Eine wesentliche Rolle bei der Identifizierung dieser Aminosäure spielte das Verhalten der bakteriellen Nicht-Häm-Haloperoxidases gegenüber Cyanid-Ionen.

Die Inkubation der bakteriellen Nicht-Häm-Haloperoxidases mit Cyanid in Gegenwart von H_2O_2 und Bromid, d. h. unter Reaktionsbedingungen^[5], führte zur Inaktivierung der Enzyme durch die Spaltung der Proteine in zwei Peptide. Durch elektrophoretische Trennung^[6] der beiden Peptide konnte gezeigt werden, daß sie dieselbe Molekülmasse haben wie zwei durch Bromcyan-Spaltung der nativen Enzyme entstandene Bruchstücke. Da sowohl die Enzymreaktion mit Cyanid als auch die Bromcyan-Spaltung zu denselben Produkten führen, müssen die Enzyme in der Lage sein, Bromcyan zu produzieren.

Bromcyan spaltet Peptidketten nach Methionin. Da ein Überschuß an Methionylglycin die Selbstspaltung der Enzyme nicht verhindern konnte, liegt die Vermutung nahe, daß das reaktive Methionin im oder am aktiven Zentrum der Enzyme liegt. In diesem Fall reagiert entstehendes Bromcyan sofort mit dem Methionin des Enzyms, bevor es das aktive Zentrum verlassen kann. Die Vermutung, daß dieses Methionin im aktiven Zentrum liegt, wurde durch das Verhalten der Chlorperoxidase bei der Bromcyan-Spaltung bestätigt. Eine Bromcyan-Spaltung der denaturierten Chlorperoxidase^[7] führt zu einer Vielzahl von Peptiden, entsprechend den fünf Methioninresten, die in der Aminosäuresequenz enthalten sind. Dagegen führt die Bromcyan-Spaltung der nativen Chlorperoxidase zu den beiden bereits erwähnten Peptiden, die auch bei der Reaktion mit Cyanid auftreten und der Spaltung des Enzyms nach einem einzigen Methioninrest entsprechen (Abb. 1). Die Bromperoxidase enthält lediglich einen Methioninrest.

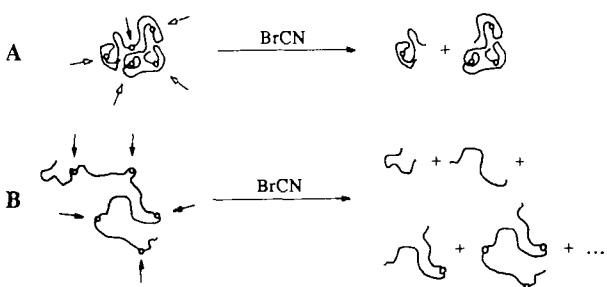
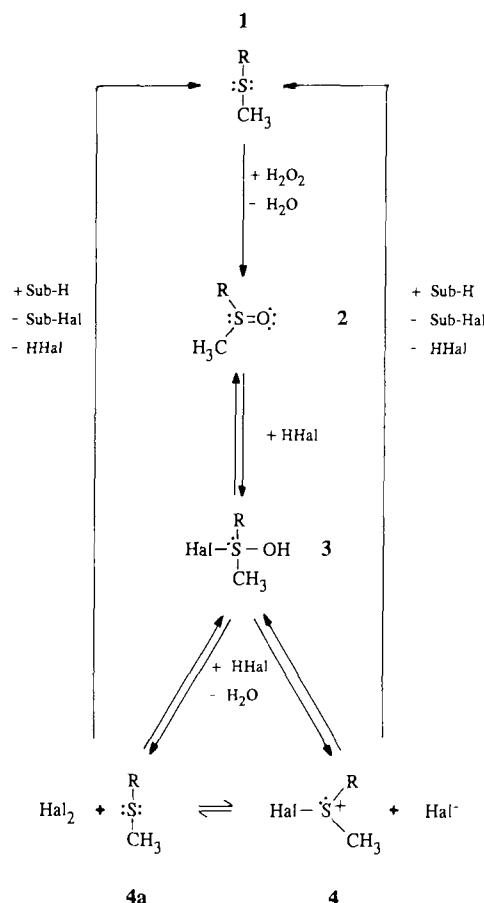


Abb. 1. Schematischer Verlauf der Bromcyan-Spaltung der nativen A und der denaturierten B Chlorperoxidase. o = Methionreste der Chlorperoxidase.

Methionin läßt sich leicht durch H_2O_2 zu Methioninsulfoxid oxidieren. Viele Enzyme verlieren dabei ihre katalytische Aktivität^[8]. In einem Enzym, dessen Substrat H_2O_2 ist, sollten deshalb Methioninreste für das H_2O_2 -Molekül – und damit auch für das ähnlich große Bromcyan-Molekül – schwer zugänglich sein. Tatsächlich sind vier der fünf Methioninreste der Chlorperoxidase im nativen Enzym für Bromcyan unzugänglich. Das einzige zugängliche Methionin ist das, nach dem auch durch die Enzymreaktion mit Cyanid gespalten wird. Dieses leicht zugängliche Methionin wird unter Reaktionsbedingungen durch H_2O_2 zu Methioninsulfoxid oxidiert.



Schema 1. Reaktionszyklus der bakteriellen Nicht-Häm-Haloperoxidases. R = $CH_2CH_2CH(NHR')COR''$ mit R', R'' = Peptidkette des Enzyms; Hal = Br oder Cl; Sub-H = organisches Substrat; Sub-Hal = halogeniertes Produkt. 4a wird nur im Fall Hal = Br gebildet.

In einer chemischen Reaktion werden Sulfoxide in HBr-Lösung zu Sulfiden reduziert^[9]. Dabei wird Br^- durch das Sulfoxid zu Br_2 oxidiert. Für die enzymatische Oxidation von Br^- zu Br^+ durch bakterielle Nicht-Häm-Haloperoxidases kann eine analoge Reaktion über Methioninsulfoxid postuliert werden (Schema 1).

Dieses Modell erklärt auch die Reaktion der Haloperoxidases mit Cyanid: Wenn das Bromatom in 4 durch eine Cyangruppe ersetzt wird, führt dies zu einer Zwischenverbindung, die auch bei der Bromcyan-Spaltung von Proteinen auftritt. Durch dieses Reaktionsschema kann auch die Substratspezifität der Chlorperoxidase für die Chlorierung – die Chlorperoxidase kann Substrate aus der Biosynthese von Pyrrolnitrin chlorieren, während beliebige, organische Substrate wie 2-Chlor-4,4-dimethyl-1,3-cyclohexandion nur bromiert werden^[3] – gedeutet werden. Die chemische Oxidation von Cl^- zu freiem Cl_2 (oder HOCl) durch Sulfoxide ist unter Bedingungen, bei denen die Oxidation von Br^- zu Br_2 beobachtet wird, nicht möglich^[9]. Die Reaktion mit Cl^- führt lediglich zur Zwischenverbindung 4. Nur Substrate, die an das aktive Zentrum gelangen – d. h. Substrate aus der Pyrrolnitrin-Biosynthese, für die das Enzym eine Affinität besitzt – und dort mit der Zwischenstufe 4 reagieren können, werden chloriert. Bei anderen Verbindungen kann das Enzym lediglich eine unspezifische Bromierung mit freiem Br_2 über 4a katalysieren. Dies erklärt, weshalb die Chlorperoxidase lediglich die Bromierung und keine Chlorierung von 2-Chlor-4,4-dimethyl-1,3-cyclohexandion katalysiert.

Werden die Enzyme mit H_2O_2 versetzt, wird Methionin oxidiert, und Methioninsulfoxid 2 ist nachweisbar^[10]. Diese Reaktion läßt sich mit vielen Enzymen einfach durchführen.

Zur Reduktion des entstandenen Methioninsulfoxids zurück zu Methionin müssen normalerweise Reduktionsmittel wie Mercaptoethanol angewendet werden. Im Gegensatz dazu muß die Reduktion bei den bakteriellen Nicht-Häm-Haloperoxidases nach dem vorgeschlagenen Mechanismus mit Halogenid-Ionen erfolgen, d. h. in Gegenwart von Bromid und dem organischen Halogenacceptor (2-Chlor-4,4-dimethyl-1,3-cyclohexandion) im Überschuß gegenüber H_2O_2 , muß der Reaktionszyklus nach Verbrauch des gesamten H_2O_2 auf der Stufe des Methionins **1** stehen bleiben. Dies konnte durch Bromcyan-Spaltung und anschließende Elektrophorese^[10] bestätigt werden.

Die gesamte Enzymreaktion ist sicherlich wesentlich komplexer, als es im Schema dargestellt ist. Es muß beispielsweise im aktiven Zentrum noch weitere Aminosäuren geben, die die nötige Polarisierung der S-O-Bindung während der Reaktion induzieren. Durch die Aufklärung der Struktur des aktiven Zentrums durch eine Röntgenstrukturanalyse lassen sich diese Aminosäuren bestimmen. Dazu wurde die Bromperoxidase bereits kristallisiert, und erste Strukturuntersuchungen an diesen Kristallen wurden durchgeführt^[11].

Eingegangen am 9. Juli 1991 [Z 4785]

- [1] S. L. Neidleman, J. Geigert: *Biohalogenation: Principles, Basic Roles and Applications*, Ellis Horwood, Chichester, England 1986.
- [2] D. Rheder, *Angew. Chem.* **103** (1991) 152–172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 148–167.
- [3] W. Wiesner, K.-H. van Pee, F. Lingens, *J. Biol. Chem.* **263** (1988) 13725–13732.
- [4] K.-H. van Pee, G. Sury, F. Lingens, *Biol. Chem. Hoppe Seyler* **368** (1987) 1225–1232.
- [5] Inkubation der Enzyme mit Cyanid: 5 mg mL⁻¹ Enzym wurden 6–8 h in 0.1 M Ammoniumacetatpuffer, pH 5.5, mit 20 mM NaBr, 8.8 mM H_2O_2 und 100 μ M KCN inkubiert.
- [6] Elektrophorese nach: H. Schägger, G. von Jagow, *Anal. Biochem.* **166** (1987) 368–378.
- [7] BrCN-Spaltung: 100 μ g lyophilisiertes Enzym wurden ca. 15 h mit 100 μ L BrCN (10 mg mL⁻¹) in 0.1 M HCl-Lösung oder in 50 mM Ammoniumacetatpuffer (für die BrCN-Spaltung der nativen Enzyme) inkubiert.
- [8] N. Brot, H. Weissbach in S. Patai, Z. Rappoport, C. Stirling (Hrsg.): *The Chemistry of Sulphones and Sulphoxides*, Wiley, Chichester, England 1988, S. 851–869.
- [9] I. Ookuni, A. Fry, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 4097–4101.
- [10] Methionin läßt sich von Methioninsulfoxid durch BrCN-Spaltung [7] und anschließende Elektrophorese [6] unterscheiden. Die BrCN-Spaltung ist nur bei Methionin möglich [8].
- [11] H. Sobek, T. Haag, O. Pfeifer, F. Lingens, D. Schomburg, K.-H. van Pee, *J. Mol. Biol.* **221** (1991) 35–37.

Direkte Beobachtung des Zentralatoms in $[C\{Au[P(C_6H_5)_2(p-C_6H_4NMe_2)]\}_6](BF_4)_2$ durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie **

Von Hubert Schmidbaur*, Benno Brachthäuser und Oliver Steigemann

Aus der Vorgeschichte der Hexakis(phosphanaurio)metanium(2+)-Kationen vom Typ $[(LAu)_6C]^{2+}$ mit hyperkoordiniertem zentralem Kohlenstoffatom^[1] ist erkennbar,

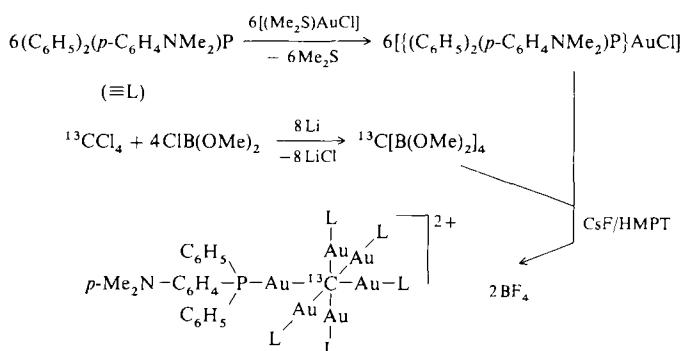
[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. B. Brachthäuser, Dipl.-Chem. O. Steigemann, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie und - durch Chemikalienspenden – der Degussa AG und der Heraeus GmbH gefördert. Wir danken Prof. M. Taylor, University of Auckland, Neuseeland, für hilfreiche Diskussionen, Prof. J. Shamar, Hebrew University, Jerusalem, und Prof. W. Preetz, Universität Kiel, für erste Raman-spektroskopische Messungen, sowie Frau Dr. S. Mronga und Herrn J. Balbach, TU München, für Hochfeld-NMR-Messungen.

daß dem direkten Nachweis des interstitiellen Atoms größte Bedeutung zukommt. Als in früheren Experimenten mit Goldclustern ein solcher sechskerniger Komplex ungeplant entstanden war, wurde seine Identität nicht erkannt und das Produkt ohne Zentralatom als $[(LAu)_6]^{2+}$ formuliert^[2]. Da diese Stöchiometrie aber nach theoretischen Vorhersagen nicht zu oktaedrischer, sondern zu kantenverknüpfter Doppeltriaeder-Geometrie führen sollte^[3], kam es zu ersten Zweifeln an der Richtigkeit der Angaben, zumal die Synthese nicht reproduzierbar war^[4]. Rechnungen ließen später erkennen, daß C-zentrierte oktaedrische Cluster durch eine besonders stabile Elektronenkonfiguration ausgezeichnet sein sollten^[5].

Nach der gezielten Synthese von Dikationen $[(LAu)_6C]^{2+}$ mit tertiären Phosphanen als Liganden L konnte das Vorhandensein des Zentralatoms zunächst nur über die hochauflösende Felddesorptions(FD)- und Fast-Atom-Bombardment(FAB)-Massenspektrometrie sicher nachgewiesen werden^[1]. Wahr zeigte sich auch in den Röntgenbeugungsdiagrammen aller inzwischen mit dieser Methode untersuchten Komplexe^[1, 6–8] jeweils die erwartete Elektronendichte im Zentrum des Clusters, doch kommt solchen Befunden angesichts der sechs großen Nachbaratome mit ihren noch größeren Liganden nur bedingt Beweiskraft zu. Ähnliches gilt für die IR/Raman- und UV/VIS-Spektren, den Diamagnetismus sowie die ^{197}Au -Mößbauer-Spektren^[1].

Die direkte Beobachtung des zentralen C-Atoms durch NMR-Spektroskopie blieb also eine Herausforderung, nicht zuletzt auch deshalb, weil angesichts des ungewöhnlichen Bindungszustandes dieses Atoms, für den es keine Präzedenzfälle gibt, keine Vorhersagen von chemischer Verschiebung und Spin-Spin-Kopplung möglich waren. Wir haben deshalb nun die Titelverbindung ausgehend von ^{13}C -angereichertem $^{13}CCl_4$ synthetisiert. Käufliches $^{13}CCl_4$ ^[8] wurde aus Kostengründen mit CCl_4 natürlicher Isotopenhäufigkeit auf einen ^{13}C -Gehalt von 20% verdünnt und wie beschrieben^[9] in $^{13}C[B(OCH_3)_2]_4$ umgewandelt. NMR- und MS-Kontrolle dieses Produkts bestätigte den erwarteten ^{13}C -Gehalt am Zentralatom. Als zweite Synthesekomponente wurde aus $(p-C_6H_4NMe_2)P(C_6H_5)_2$ ^[10] der 1:1-Komplex mit AuCl hergestellt und analytisch sowie strukturell abgesichert (Ausbeute 97.5%, Fp = 218–220 °C (Zers.))^[11] (Schema 1). Die *p*-Dimethylamino-Substituenten sollten Löslichkeit und Derivatisierbarkeit verbessern, um den Nachweis zu erleichtern. Die Umsetzung des R_3PAuCl -Komplexes mit $^{13}CCl_4/CCl_4$ in Gegenwart von CsF in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) ergab mit 40% Ausbeute die Titelverbindung in Form farbloser Kristalle (Fp = 145–152 °C (Zers.)). Das FAB-Massenspektrum (Matrix Nitrobenzylalkohol) bestätigte mit m/z 1521.1 die (halbe) Masse des Dikations, das ^{197}Au -Mößbauer-Spektrum mit $IS = 2.55 \text{ mm s}^{-1}$ und $QS = 7.54 \text{ mm s}^{-1}$ die Äquivalenz der sechs Goldatome im festen Zustand (4 K).



Schema 1.